

Никитенко Е.И., Занора Ю.А., Степанов С.В., Пашиковский Р.В.  
e.i.nikitenko89@gmail.com

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ ЙОДА-131 В ГАЗОВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАКТОРНОЙ УСТАНОВКИ**

*Аннотация.* Представлены результаты оценки активности аэрозольной и газообразной форм соединений  $^{131}\text{I}$  в газовой среде промышленной реакторной установки (далее – ПРУ) на ФГУП «ПО «Маяк». Проведена серия отбора проб газовой среды на пакет аналитических фильтров типа СФМ-СИ в точке отбора перед системой газоочистки. Установлено, что в газовой среде ПРУ объемная активность йода обусловлена в основном газообразными трудносорбируемыми соединениями. Результаты исследований позволяют на стадии проектирования оптимизировать систему очистки выбросов для новых ядерных реакторов с установками схожего типа.

*Ключевые слова:* йод-131, объемная активность, аэрозоль, газообразные выбросы, физико-химические формы радиоактивного йода, пакет фильтров, нитрат серебра.

*Abstract.* The results of estimated aerosol and gaseous forms activity of compounds  $^{131}\text{I}$  in the gas-air environment of an industrial reactor at the FSUE «PA» Mayak are presented. Sampling of the gas-air medium was carried out on the package of analytical filters of the type SFM-SI. At the point of sampling in front of the gas cleaning system. It has been established that in the gas-air environment of the industrial reactor, the volume activity of iodine is mainly due to the gaseous compounds that are difficult to sorb. The research results allow at the design stage to optimize the emission cleaning system for new nuclear reactors with installations of a similar type.

*Keywords:* iodine-131, volumetric activity, aerosol, gaseous emissions, physico-chemical forms of radioactive iodine, filter pack, silver nitrate.

### **Введение**

Производственное объединение «Маяк» – одно из крупнейших предприятий ядерно-топливного цикла Госкорпорации «Росатом». Для получения продукции оборонного назначения и радиоактивных изотопов, используемых в народном хозяйстве, на предприятии эксплуатируется тяжеловодная промышленная реакторная установка (далее – ПРУ).

Оценка физико-химических форм радиойода в газовой среде ПРУ необходима для решения связанных задач – технологического контроля и радиационной безопасности. Технологическими являются вопросы оценки эффективности очистки выбросов радиоактивных изотопов йода, выбор приборов и методов контроля выбросов. Задачи радиационной безопасности

включают адекватную оценку радиационного воздействия на окружающую среду и человека, обоснование нормативов выбросов в атмосферу и подтверждение соблюдения нормативов радиационного воздействия.

Для снижения радиационного воздействия на окружающую среду при нормальной эксплуатации ПРУ газоаэрозольные выбросы, проходят систему газоочистки. Эффективность очистки выбросов от изотопов йода во многом зависит от его физической формы и типа химического соединения. По результатам ряда оценок радиоактивный йод – один из дозообразующих радионуклидов при облучении населения от выбросов реакторных установок [1-4]. Изотопы йода, в том числе  $^{131}\text{I}$ , входят в перечень радионуклидов, в отношении которых, согласно постановлению правительства от 8 июля 2015 г. N 1316-р, применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды. В публикациях МАГАТЭ изотоп йода  $^{131}\text{I}$  рассматривается, как важный фактор радиационного воздействия от выбросов ядерных реакторов [5, 6]. Особенностью контроля выбросов  $^{131}\text{I}$  является обязательный учет разнообразия физических форм и химических соединений радиоактивного йода [7].

При взаимодействии  $^{131}\text{I}$  с конструкционными материалами и теплоносителем может образовываться от 150 до 246 продуктов взаимодействия радиойода [8]. Механизмы преобразования изотопов йода в формы и соединения на этапах перемещения от активной зоны реактора до атмосферы различны для каждой конкретной реакторной установки и остаются недостаточно изученными. Выполненные на ПРУ исследования позволили проанализировать кинетику осаждения радиойода на пакете аналитических фильтров и определить процентное содержание аэрозольной, легко- и трудно сорбируемой формы  $^{131}\text{I}$ , поступающего в баки газгольдера высокого давления (далее – ГВД).

### **Методы исследования**

В среднем, массовая концентрация изотопов радиойода составляет не более  $10^{-11}$  нг/л, это делает невозможным применение аналитических способов определения физико-химических форм [9].

Одним из методов дискретного определения объемной активности газовой и аэрозольной форм изотопов йода включает последовательные операции для:

- отделения аэрозольной фракции от газовой инерционным осаждением на каскадных элементах импактора и фильтре;

- химического преобразования газовой составляющей аэродисперсной системы в дисперсную фазу путем ввода паров реагента в газовый поток с последующим осаждением аэрозольных частиц на фильтр.

Данный метод обеспечивает адекватные результаты только в условиях известных химических соединений, так как требует выбора реагентов, обеспечивающих полное преобразование газообразных соединений йода в дисперсную фазу.

В настоящей работе определение аэрозольных и газообразных соединений йода в смеси выполнялось с помощью пакета, состоящего из аэрозольного и угольных фильтров. Для исследования применялся пакет угольных фильтров с одинаковым количеством сорбирующего материала (АФА-СИ) с поверхностной плотностью сорбента в одном (каждом) фильтре 40 г/м<sup>2</sup> [9, 10]. Последовательность установки фильтров в пакете показана на рисунке 1.

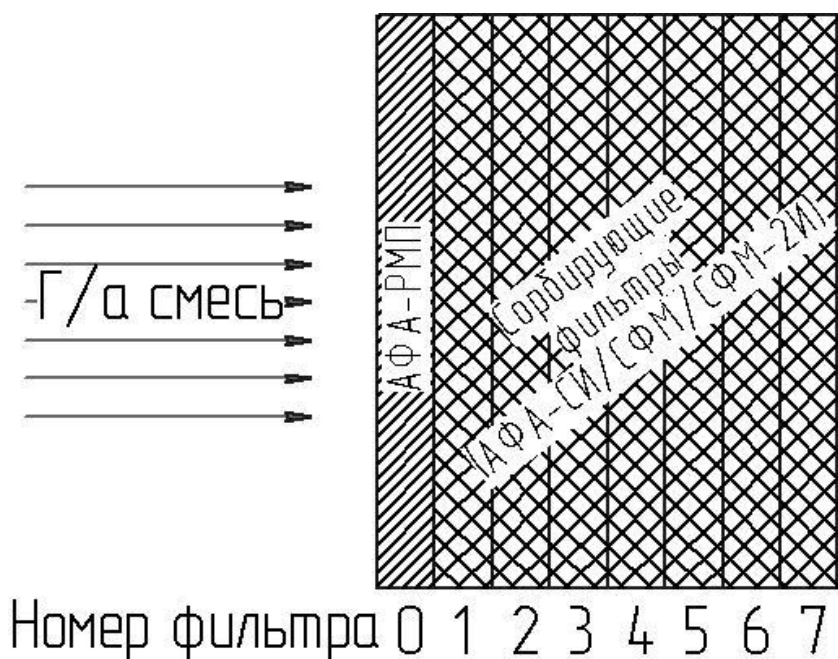


Рисунок 1 – Последовательность установки аэрозольного и угольных фильтров в пакете

После отбора пробы на каждом фильтре определялась активность <sup>131</sup>I. Для обработки результатов измерений активность изотопов йода на каждом фильтре приводилась к окончанию отбора пробы с учетом поправки на распад. Фильтр АФА-РМП не улавливает молекулярный и органический газообразный йод, но улавливает аэрозольную фракцию с эффективностью более 95% [11]. На первом угольном фильтре полностью улавливается легкосорбируемая фракция йода

(молекулярный йод) и частично трудносорбируемая фракция (органические соединения йода). На остальных угольных фильтрах, со второго по седьмой, улавливается только трудносорбируемая фракция [12, 13].

В общем виде распределение активности органической фракции радиоактивного йода в последовательности фильтров описывается экспоненциальным уравнением [9, 14]:

$$A_{mn} = B_m \cdot \exp(-\lambda_m \cdot n), \quad (1)$$

где  $A_{mn}$  – активность трудносорбируемой соединений йода на фильтре  $n$  в пакете, Бк;  $B_m$  – показатель доли трудносорбируемой фракции йода, Бк;  $\lambda_m$  – показатель скорости гетерогенной реакции трудносорбируемой фракции йода, безразмерный;  $n$  – порядковый номер ( $n \geq 1$ ) сорбирующего фильтра в пакете.

Установленные значения параметров формулы (1) позволяют определить активность трудносорбируемой фракции йода с учетом неизмеренного количества органической формы йода, не уловленной пакетом фильтров [12, 13]:

$$A_T = \frac{B_T}{\exp(\lambda_T) - 1} \quad (2)$$

Численные значения параметров  $B_m$  и  $\lambda_m$  экспоненциальной зависимости, описывающей распределение активности трудносорбируемой фракции радиоактивного йода в последовательности фильтров, рассчитываются методом наименьших квадратов по результатам измерения активности фильтров в пакете со 2 по 7. Активность на первом фильтре ( $A_1$ ) исключается из расчета, так как, кроме трудносорбируемой, этот фильтр может содержать и легкосорбируемую фракцию.

Оценка однородности сорбируемой фракции йода проверена на основе регрессионного анализа измеренных данных и аппроксимирующей модели (1) [12, 13]. Учитывалась неопределенность, обусловленная статистической ошибкой оценивания параметров модели и приборной погрешностью измерений. Критерием допустимого отклонения измеренного значения активности на первом фильтре от модельного (рассчитанного по формуле 1) служил 95%-ый доверительный интервал при  $n=1$ , построенный для линейной регрессии по логарифмированным данным ( $\ln A_{mn} = \ln B_m - \lambda_m \cdot n$ , где  $n=2...7$ ).

В общем виде, в случае использования стандартной ошибки оценки  $S_e$  в качестве меры неопределенности, доверительный интервал для прогнозируемого значения  $\ln A_{mn}$  при заданном значении  $n$  вычисляется по формулам:

$$(\ln B_T - \lambda_T \cdot n) \pm t \cdot S_{\ln A_T|n} \quad (3)$$

где  $S_{\ln A_T|n}$  – стандартная ошибка прогнозируемого (среднего) значения  $\ln A_{Tn}$  при заданном значении  $n$ :

$$S_{\ln A_T|n} = S_e \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(n-\bar{n})^2}{\sum_{i=1}^N (n_i - \bar{n})^2}}; \quad (4)$$

$N$  – количество точек, включенных в модель (если проверяется первый фильтр из пакета, содержащего семь фильтров, то  $N=6$  и  $i=2...7$ );

$t$  – критерий Стьюдента для двустороннего доверительного уровня 95% и числа степеней свободы  $N-2$ ;

$S_e$  – стандартная ошибка оценки:

$$S_e = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N [\ln A_{Ti} - (\ln B_T - \lambda_T \cdot n_i)]^2} \quad (5)$$

При использовании в качестве меры неопределенности приборной погрешности измерений  $S_{\text{изм}}$ , в формуле (4) следует заменить  $S_e$  на  $S_{\text{изм}}$ , формула (5) не применяется.

Установить численные значения параметров уравнения (1) возможно при условии осаждения на фильтрах активности изотопов йода, превышающей минимально детектируемую активность средства измерения. Продолжительность отбора пробы определялась исходя из установленной в процессе эксплуатации концентрации радиоактивных изотопов йода в отбираемой газоаэрозольной смеси и нижнего предела обнаружения на находящейся в эксплуатации измерительной аппаратуре. Для точки пробоотбора на линии закачки в ГВД время экспозиции фильтров было выбрано равным 24 часам при объемном расходе  $0,3 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Результаты исследования показали, что при данных условиях обеспечивается накопление  $^{131}\text{I}$  на всех фильтрах пакета с активностью выше минимально детектируемой.

### Результаты исследования

Продолжительность отбора пробы составила 24 ч. Распределение активности  $^{131}\text{I}$  на пакете фильтров АФА-РМП+АФА-СИ в процентном соотношении приведено в таблице 1.

По методике [12, 13] рассчитано относительное количество для аэрозольного, молекулярного и органических соединений  $^{131}\text{I}$ . Результаты расчета в таблице 2.

Таблица 1 – Распределение активности  $^{131}\text{I}$  на пакете фильтров  
АФА-РМП+АФА-СИ, %

Форма I-131	№ фильтра	Доля активности $^{131}\text{I}$ , %
Аэрозоль	0	0,02
Легко + трудно сорбируемый	1	32,1
Трудно сорбируемый	2	26,3
	3	25,8
	4	7,3
	5	4,1
	6	3,2
	7	1,2

Таблица 2 – Соотношение форм  $^{131}\text{I}$  в газоаэрозольной смеси, поступающей в ГВД

Форма I-131	Доля активности $^{131}\text{I}$ , %
$^{131}\text{I}$ в виде аэрозоля	0,02
Легко сорбируемый $^{131}\text{I}$	0,01
Трудно сорбируемый $^{131}\text{I}$	99,97

Расчеты показали, что в газоаэрозольной смеси, поступающей в ГВД, радиоiod, присутствует преимущественно в виде трудно сорбируемых соединений. Аэрозоли составляют до 0,02% от общей активности. Легко сорбируемая форма йода составляет лишь 0,01% от общей активности.

Йод в полученной пробе присутствует в форме трудно сорбируемых соединений, это объясняется тем, что от активной зоны до точки отбора молекулярный йод претерпевает большое количество взаимодействий как с конструкционными материалами ПРУ, так и непосредственно с теплоносителем первого контура, а также с находящимися в теплоносителе примесями. Незначительные количества аэрозольной формы  $^{131}\text{I}$  позволяют сделать вывод, что радиоактивный йод поступает из активной зоны вместе с эжекторными газами в виде газообразных соединений. Химические соединения, присутствующие на пути от активной зоны до точки отбора, а также давление и температурные режимы не создают условий для физических или химических преобразований газообразных соединений  $^{131}\text{I}$  в аэрозольную форму.

## **Заключение**

Метрологически обоснованное определение физико-химических форм соединений  $^{131}\text{I}$  в газовой среде промышленной реакторной установки необходимо для корректного подбора методов и технических средств очистки газоаэрозольных выбросов ядерных производств.

В результате выполненных исследований установлено, что  $^{131}\text{I}$  из активной зоны ПРУ поступает в систему газоочистки в виде газообразных преимущественно трудносорбируемых соединений. Газообразные легко сорбируемые соединения  $^{131}\text{I}$  и радиойод в аэрозольной форме в сумме не превышают 4% от общей активности  $^{131}\text{I}$  исследованной газо-аэрозольной смеси. Полученные оценки состава форм и соединений йода в газоаэрозольной смеси до системы газоочистки не позволяют прогнозировать состав форм и соединений йода в выбросах вентиляционной трубы ПРУ, так как в ГВД газоаэрозольная смесь выдерживается не менее 6 суток перед выпуском газообразных радиоактивных отходов трубу. При этом газоаэрозольная смесь находится при давлениях от атмосферного до 6 бар при неизвестном составе химических элементов, что может значительно повлиять на соотношение форм радиойода после выдержки.

Выполненное исследование имеет тестовый характер, для более представительного исследования необходимо увеличить количество измерений, провести эксперименты с другими типами фильтров. Для исследования физико-химических форм  $^{131}\text{I}$ , выбрасываемого с ПРУ в атмосферу необходимо провести подобные исследования в точках отбора после системы газоочистки. Для уточнения полученных результатов требуется продолжение начатых исследований и выполнение аналогичных исследований на других реакторных установках.

## ***Библиографический список***

1. Екидин А. А. Идентификация основных дозообразующих радионуклидов в выбросах АЭС / А. А. Екидин, М. В. Жуковский, М. Е. Васянович // Атомная энергия. – 2016. – Т. 120, № 2. – С. 106–108.
2. Линге И. И. О радиационном контроле радионуклидов для целей государственного регулирования в сфере охраны окружающей среды / И. И. Линге, С. В. Панченко, М. М. Горелов // АНРИ. – 2017. – № 1. – С. 12–19.
3. Екидин А. А. Современные технологии управления воздействием на окружающую среду как инструмент соблюдения принципа ALARA / А. А. Екидин, А. В. Васильев, М. Е. Васянович // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. – 2017. – № 2 (18). – С. 67–74.

4. INPRO Methodology for Sustainability Assessment of Nuclear Energy Systems: Environmental Impact. – Vienna : IAEA, 2016. – Vol. 12/13. – P. 40–44. – (IAEA Nuclear Energy Series ; № NG-T-3.15).
5. Radiation Protection and Safety of Radiation Sources: International Basic Safety Standards. Part 3. – Vienna : IAEA, 2011. – (IAEA Safety Standards Series ; № GSR). – URL: [https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1578\\_web-57265295.pdf](https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1578_web-57265295.pdf) (дата обращения: 13.05.2019).
6. Стыро Б. И. Изотопы йода и радиационная безопасность / Б. И. Стыро, Т. Н. Недвецкайте, В. И. Филистович. – Санкт-Петербург : Гидрометеиздат, 1992. – 254 с. – ISBN 5-286-00833-X.
7. НП–021-15. Обращение с газообразными радиоактивными отходами. Требования безопасности : Федер. нормы и правила в обл. использования атом. энергии. – Москва : ЯРБ, 2015. – URL: [www.pravo.gov.ru](http://www.pravo.gov.ru) (дата обращения: 13.05.2019).
8. Dickinson S. The iodair model for radiolysis of gaseous iodine species in air: data comparisons and predictions / S. Dickinson, S. Bowskill, H. E. Sims // Proceedings of the International OECD-NEA/NUGENIA-SARNET Workshop on the Progress in Iodine Behaviour for NPP Accident Analysis and Management Paper. – [S. l.], 2015. – Vol. 3. – P. 243–255.
9. Определение физико-химических форм изотопов йода в вентиляционной системе реакторной установки ИВВ-2М / А. А. Екидин, М. Е. Васянович, Д. В. Марков [и др.] // Атомная энергия. – 2016. – Т. 121, № 4. – С. 237–239.
10. Control of Aerosol and Gaseous Compounds of Iodine Isotopes in the Ventilation System of the IVV-2M Reactor Facility / A. A. Ekinin, M. E. Vasyanovich, K. L. Antonov [et al.] // Physics of Atomic Nuclei. – 2018. – Vol. 81, Is. 10. – P. 1494–1498.
11. Филатов Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Ю. Н. Филатов ; под ред. В. Н. Кириченко. – Москва : Нефть и газ, 1997. – 298 с.
12. Совершенствование методов контроля йода-131 в выбросах атомных станций / А. А. Екидин, М. Е. Васянович, И. А. Капустин, И. Ю. Филатов // Вопросы радиационной безопасности. – 2016. – № 3 (83). – С. 17–24.
13. Поступление радиоактивного йода в атмосферу при нормальной эксплуатации АЭС / А. А. Екидин, К. Л. Антонов, М. Е. Васянович [и др.]. // Радиохимия. – 2019. – Т. 61, № 3. – С. 251–262.
14. Результаты испытания аналитических фильтров для контроля йода-131 в выбросах реакторного завода : исх. № 193-5.8/2794 / ПО «Маяк» ; исполн.: Ю. А. Занора, С. В. Степанов, Р. В. Пашковский. – Озерск, 2017. – 15 л.